

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012450536 **Image available**

WPI Acc No: 1999-256644/199922

XRAM Acc No: C99-075309

XPX Acc No: N99-191213

Carbon nanotube device, especially an electron emitter, and method of manufacture

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: DEN T; IWASAKI T

Number of Countries: 026 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 913508	A2	19990506	EP 98308872	A	19981029	199922 B
JP 11194134	A	19990721	JP 98276426	A	19980914	199939

Priority Applications (No Type Date): JP 98276426 A 19980914; JP 97298373 A 19971030

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 913508	A2	E	30	D01F-009/127	

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 11194134	A	18	G01N-037/00
-------------	---	----	-------------

Abstract (Basic): EP 913508 A2

NOVELTY - Carbon nanotube device comprises a carbon nanotube bound at its root end to a conductive surface and surrounded at its root end by a wall.

DETAILED DESCRIPTION - A carbon nanotube device comprises a carbon nanotube bounded at one end to a conductive substrate, the root of the nanotube where it is bounded to the substrate being surrounded by a wall. Preferably the nanotube is grown from a catalyst particle deposited on the conductive substrate which is in direct conductive contact with the substrate, or forms a tunnel junction with the substrate via an insulating layer. Method for forming the device comprises: forming carbon nanotube binding sites isolated from each other by walls on a conductive substrate; and growing the nanotubes at the sites.

USE - As an electron emitting device (claimed) for a display device, CRT etc; or as a quantum effect device, micro-machine, bio-device or as an atomic force microscope probe or scanning type tunnel microscope probe.

ADVANTAGE - The device has high directivity and provides high electron emission.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a carbon nanotube device of the invention.

Support substrate (20)

Conductive surface layer (21)

Catalytic fine particle (23)

Carbon nanotube (24)

Wall surrounding the root of the nanotube (22)

pp; 30 DwgNo 5A/15

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Carbon Nanotube

Device: The catalyst particle is a metal, preferably cobalt, nickel or iron of particle size 1-100nm preferably 2-50nm, deposited by ac electrodeposition. The insulating wall is formed of alumina and comprises an anodic oxide film formed from an aluminum thin film formed on the substrate. The substrate material includes at least one of titanium, zirconium, niobium, tantalum and molybdenum which may form a conductive bridge between the catalyst particle and the conductive substrate. The insulating wall may alternatively contain silicon. The device comprises multiple nanotubes. Preferred Methods: The nanotube is grown from a catalyst particle deposited at the binding site. An Al film is deposited on the substrate and anodized and a narrow hole is formed in the resulting alumina film, either partially through the film or fully through the film to the conductive substrate. A catalyst particle is deposited in the hole and the nanotube is grown from the catalyst. The substrate is annealed in H₂ and/or an inert gas at 200-1100degreesC for 5-60 minutes prior to deposition of the catalyst particle. The substrate may alternatively be formed of low-resistance silicon, the narrow hole being formed in the substrate by lithographic patterning. The nanotube is grown from methane, ethylene, acetylene, carbon monoxide or benzene and hydrogen at a pressure of 500-3000Pa and temperature 400-800degreesC.

Title Terms: CARBON; DEVICE; ELECTRON; EMITTER; METHOD; MANUFACTURE

Derwent Class: E36; F01; L03; S02

International Patent Class (Main): D01F-009/127; G01N-037/00

International Patent Class (Additional): C01B-031/02; G01B-007/34;

H01B-001/04; H01J-001/30; H01J-009/02; H01L-029/06; H01L-049/00

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): F01-D09A; L03-C02

Manual Codes (EPI/S-X): S02-A02X

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C106 C810 M411 M424 M720 M740 M904 M905 M910 N204 N209 N212 N213
N224 N441 N513 N514 N515 N520 Q323 Q454 R01669-K R01669-P R05085-K
R05085-P.

02 A427 C730 C810 M411 M730 M904 M905 Q421 R03034-K R03034-C

03 A428 C810 M411 M730 M904 M905 Q421 R03084-K R03084-C

04 A426 C810 M411 M730 M904 M905 Q421 R03036-K R03036-C

05 M210 M211 M320 M416 M610 M620 M904 M905 M910 R00323-K R00323-S

06 H7 H721 M210 M212 M320 M416 M610 M904 M905 M910 R00326-K R00326-S

07 H7 H731 M210 M212 M320 M416 M610 M904 M905 M910 R00327-K R00327-S

08 C106 C108 C550 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807 M411 M904 M905
M910 R01423-K R01423-S

09 G000 G100 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M610 M904 M905 M910
R00306-K R00306-S

10 C101 C550 C810 M411 M904 M905 R01532-K R01532-S

Derwent Registry Numbers: 0306-S; 0306-U; 0323-S; 0323-U; 0326-S; 0326-U;
0327-S; 0327-U; 1423-S; 1423-U; 1532-S; 1532-U; 1669-P; 1669-U

Specific Compound Numbers: R01669-K; R01669-P; R05085-K; R05085-P; R03034-K
; R03034-C; R03084-K; R03084-C; R03036-K; R03036-C; R00323-K; R00323-S;
R00326-K; R00326-S; R00327-K; R00327-S; R01423-K; R01423-S; R00306-K;
R00306-S; R01532-K; R01532-S

Key Word Indexing Terms:

- *01* 2211-0-0-0-CL, PRD
- *02* 587-0-0-0-CL
- *03* 116-0-0-0-CL
- *04* 90-0-0-0-CL
- *05* 7382-0-0-0-CL
- *06* 1013-0-0-0-CL
- *07* 834-0-0-0-CL
- *08* 783-0-0-0-CL
- *09* 8-0-0-0-CL
- *10* 97153-0-0-0-CL

THIS PAGE BLANK (USP)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-194134

(43) 公開日 平成11年(1999)7月21日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
G 0 1 N 37/00		G 0 1 N 37/00	C
			G
G 0 1 B 7/34		G 0 1 B 7/34	Z
H 0 1 J 1/30		H 0 1 J 1/30	F
9/02		9/02	B
審査請求 未請求 請求項の数49 F D (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-276426

(22) 出願日 平成10年(1998)9月14日

(31) 優先権主張番号 特願平9-298373

(32) 優先日 平9(1997)10月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 田 透

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 岩崎 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 徳廣

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブデバイス、その製造方法及び電子放出素子

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブの指向性が高く、例えば電子放出素子として用いた場合に電子放出量の多いカーボンナノチューブデバイスを提供する。

【解決手段】 導電性表面を有する基体及び該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備えたカーボンナノチューブデバイスであって、該カーボンナノチューブの導電性表面への結合部が障壁で囲まれているカーボンナノチューブデバイス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性表面を有する基体及び該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備えたカーボンナノチューブデバイスであって、該カーボンナノチューブの導電性表面への結合部が障壁で囲まれていることを特徴とするカーボンナノチューブデバイス。

【請求項2】 該カーボンナノチューブが触媒粒子表面に成長したカーボンナノチューブであって、該触媒粒子が該導電性表面に導通可能に結合している請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項3】 該触媒粒子と該導電性表面との間に絶縁層を有し、該カーボンナノチューブと該導電性表面とはトンネル接合されている請求項2記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項4】 該触媒粒子と該導電性表面との間に絶縁層を有し、該絶縁層は該導電性表面と該触媒粒子とを繋ぐ橋状のバスを有し、該バスは導電性表面を構成する材料を含む請求項2記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項5】 該触媒粒子が、該導電性表面に交流電着法によって形成された金属粒子である請求項2記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項6】 該触媒粒子が、コバルト、ニッケル及び鉄から選ばれる少なくとも1つを含んでいる請求項2記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項7】 該触媒粒子の粒子径が1~100nmである請求項2、5及び6のいずれかの項に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項8】 該触媒粒子の粒子径が2~50nmである請求項7記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項9】 該障壁がアルミナを含む請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項10】 該障壁が、該導電性表面に形成したアルミニウム膜の陽極酸化膜である請求項9記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項11】 該導電性表面が、該基体に担持されている、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1つを含む層で構成されている請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項12】 該導電性表面が、該基体に担持されているニオブを含む層で構成されている請求項11記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項13】 該障壁がシリコンを含む請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項14】 該障壁が、該導電性表面を構成する材料と同一の材料からなる請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項15】 該導電性表面が、該基体に担持されて

いるチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル及びモリブデンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む層で構成され、該障壁はA1の陽極酸化膜からなり、該カーボンナノチューブは該導電性表面に触媒粒子及び絶縁層を介して結合されており、該絶縁層は該導電性表面と該触媒粒子とを繋ぐ橋状のバスを有し、該バスはチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル及びモリブデンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項16】 該カーボンナノチューブを複数本備え、各々のカーボンナノチューブの該導電性表面への結合部位は該障壁層によって互いに隔離されている請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項17】 導電性表面を有する基体及び該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備え、該カーボンナノチューブの該導電性表面への結合部の周囲が障壁で囲まれているカーボンナノチューブデバイスの製造方法であって、導電性表面を有する基体の該導電性表面に、複数の、障壁によって互いに隔離されたカーボンナノチューブ形成領域を形成する工程、及び該カーボンナノチューブ形成領域にカーボンナノチューブを形成する工程を有することを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項18】 該カーボンナノチューブ形成領域を形成する工程が、該導電性表面に触媒粒子を形成する工程を有し、該カーボンナノチューブ形成領域にカーボンナノチューブを形成する工程が該触媒粒子表面からカーボンナノチューブを成長させる工程を有する請求項17記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項19】 該導電性表面を有する基体が低抵抗シリコンからなる基体であり、また該障壁で囲まれた領域に触媒粒子を形成する工程が、該低抵抗シリコン基体の表面に陽極化成によって該低抵抗シリコンによって囲まれた細孔を形成する工程、該基体表面に該触媒粒子の材料からなる層を形成する工程及び該触媒粒子の材料からなる層をアニーリングによって凝集せしめて細孔中に該触媒粒子を形成する工程を有する請求項18記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項20】 該導電性表面を有する基体が低抵抗シリコンからなる基体であり、また該障壁で囲まれた領域に触媒粒子を形成する工程が、該低抵抗シリコン基体の表面をフォトレジストで選択的に被覆する工程、フォトレジストで被覆されていない該低抵抗シリコン基体表面をエッチングして低抵抗シリコンで囲まれた細孔を形成する工程、該フォトレジスト表面及び該細孔表面に該触媒粒子の材料からなる層を形成し、次いで該フォトレジストを除去し、引き続いて該触媒の材料からなる層をアニーリングによって凝集せしめて該細孔中に該触媒粒子を形成する工程を有する請求項18記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項21】 該導電性表面が、該基体に担持されているチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1つを含む導電体層で構成され、また該障壁で囲まれた領域に触媒粒子を形成する工程が、細孔を有する陽極酸化膜を該導電体層表面に形成する工程及び該細孔底部に触媒粒子を形成する工程を有する請求項18記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項22】 細孔を有する陽極酸化膜を該導電体層表面に形成する工程が、該導電体層表面にアルミニウム膜を形成する工程及び該アルミニウム膜を陽極酸化する工程を有する請求項21記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項23】 該アルミニウム膜を陽極酸化する工程が、陽極酸化が導電性表面に到達したことを示す陽極酸化電流の変化を検知したときに該アルミニウム膜の陽極酸化を停止する工程を有する請求項22記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項24】 該導電性表面が、該基体に担持されているチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル及びモリブデンから選ばれる少なくとも1つを含む導電体層で構成され、また該障壁で囲まれた領域に触媒粒子を形成する工程が、該導電体層表面にアルミニウム膜を形成する工程、該アルミニウム膜を陽極酸化して細孔を有するアルミナ膜を形成する工程及び該細孔底部に触媒粒子を形成する工程を有し、かつ該アルミニウム膜を陽極酸化して細孔を有するアルミナ膜を形成する工程が、陽極酸化が導電性表面に到達したことを示す陽極酸化電流の変化を検知したのちも陽極酸化を継続し、該細孔と該導電性表面との間のアルミナ層中に該細孔と該導電性表面とをつなぐチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル及びモリブデンから選ばれる少なくとも1つを含むバスを形成する工程を含む請求項18記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項25】 該アルミニウム膜を陽極酸化して細孔を有するアルミナ膜を形成する工程と該細孔底部に触媒粒子を形成する工程との間に、該バスが形成された基体を水素ガス、不活性ガスまたは水素ガス及び不活性ガスの雰囲気下で加熱する工程を含む請求項24記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項26】 該加熱を200～1100℃で5～60分行なう請求項25記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項27】 該細孔中に触媒粒子を交流電着法によって析出させる請求項18記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項28】 該触媒粒子がCo、Fe及びNiから選ばれる少なくとも1つの元素を含む請求項18乃至21のいずれかの項に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項29】 該触媒粒子の粒子径が1～100nmである請求項18、27及び28のいずれかの項に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項30】 該触媒粒子の粒子径が2～50nmである請求項29記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項31】 カーボンナノチューブを成長させる工程が、表面に選択的に触媒粒子を有する導電性シリコン基体または絶縁性シリコン基体を原料ガス及び水素ガスを含む圧力が500～3000Paの容器内で、該基体を400～800℃に加熱する工程を含む請求項17記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項32】 該原料ガスがメタン、エチレン、アセチレン、一酸化炭素及びベンゼンから選ばれる少なくとも1つである請求項31記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項33】 該原料ガスがエチレン、アセチレン、及び一酸化炭素から選ばれる少なくとも1つである請求項32記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項34】 導電性表面を有する基体、該基体の該導電性表面に対向する位置にある電極、及び該導電性表面と該電極との間に電位を印加する手段を備え、かつ該導電性基体の該電極に対向する面上に該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備え、該カーボンナノチューブの該導電性表面への結合部の周囲が障壁で囲まれていることを特徴とする電子放出素子。

【請求項35】 該カーボンナノチューブが触媒粒子表面に成長したカーボンナノチューブであって、該触媒粒子が該導電性表面に導通可能に結合している請求項34記載の電子放出素子。

【請求項36】 該触媒粒子と該導電性表面との間に絶縁層を有し、該カーボンナノチューブと該導電性表面とはトンネル接合されている請求項35記載の電子放出素子。

【請求項37】 該触媒粒子と該導電性表面との間に絶縁層を有し、該絶縁層は該導電性表面と該触媒粒子とを繋ぐ橋状のバスを有し、該バスは導電性表面を構成する材料を含む請求項35記載の電子放出素子。

【請求項38】 該触媒粒子が該導電性表面に交流電着法によって形成された金属粒子である請求項35記載の電子放出素子。

【請求項39】 該触媒粒子がコバルト、ニッケル及び鉄から選ばれる少なくとも1つを含んでいる請求項35記載の電子放出素子。

【請求項40】 該触媒粒子の粒子径が1～100nmである請求項35、38及び39のいずれかの項に記載の電子放出素子。

【請求項41】 該触媒粒子の粒子径が2～50nmで

ある請求項40記載の電子放出素子。

【請求項42】 該障壁がアルミナを含む請求項34記載の電子放出素子。

【請求項43】 該障壁が該導電性表面に形成したアルミニウム膜の陽極酸化膜である請求項42記載の電子放出素子。

【請求項44】 該導電性表面が、該基体に担持されているチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1つを含む層で構成されている請求項34記載の電子放出素子。

【請求項45】 該導電性表面が該基体に担持されているニオブを含む層で構成されている請求項44記載の電子放出素子。

【請求項46】 該障壁がシリコンを含む請求項34記載の電子放出素子。

【請求項47】 該障壁が該導電性表面を構成する材料と同一の材料からなる請求項34記載の電子放出素子。

【請求項48】 該導電性表面が、該基体に担持されているチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル及びモリブデンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む層で構成され、該障壁はA1の陽極酸化膜からなり、該カーボンナノチューブは該導電性表面に触媒粒子及び絶縁層を介して結合されており、該絶縁層は該導電性表面と該触媒粒子とを繋ぐ橋状のバスを有し、該バスはチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル及びモリブデンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む請求項34記載の電子放出素子。

【請求項49】 該カーボンナノチューブを複数本備え、各々のカーボンナノチューブの該導電性表面への結合部位は該障壁層によって互いに隔離されている請求項34記載の電子放出素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブを利用したカーボンナノチューブデバイス及びその製造方法に関する。具体的には、量子効果デバイス、電子デバイス、マイクロマシーンデバイス、バイオデバイス等の機能性デバイス、更にはカーボンナノチューブの先鋭性を利用した電子源やSTM（走査型トンネル顕微鏡）探針、AFM（原子間力顕微鏡）探針として利用可能な機能性デバイスとして用い得るカーボンナノチューブデバイス及びその製造方法に関する。

【0002】また本発明は、ディスプレイ、陰極線管、エミッタ、ランプ、電子銃等に用いられる電子線放出素子に関する。

【0003】

【従来の技術】繊維状のカーボンを一般的にカーボンファイバーと呼んでいるが、直径数 μm 以上の太さの構造材料として用いられるカーボンファイバーは、従来から何種類もの製法が研究されてきている。その中で現在で

はPAN（ポリアクリロニトリル）系やピッチ系の原料から作製する製法が主流を占めている。

【0004】この製法の概略は、PAN繊維や等方性ピッチ、メソフェーズピッチから紡糸した原料を不融化、耐炭化し800～1400℃で炭素化し、そして1500～3000℃で高温処理する方法である。こうして得られたカーボンファイバーは強度や弾性率等の機械的特性に優れ、且つ軽量なのでスポーツ用品や断熱材、航空宇宙関連や自動車関連の構造材等に複合材料としても利用されている。

【0005】これとは別に、近年発見されたカーボンナノチューブは直径1 μm 以下の太さのチューブ状の材料であり、理想的なものとしては炭素六角網目の面がチューブの軸に平行になって管を形成し、さらにこの管が多重になることもある。このカーボンナノチューブはカーボンでできた六角網目の繋り方や、チューブの太さにより金属的あるいは半導体的なことが理論的に予想され、将来の機能材料として期待されている。

【0006】カーボンナノチューブの合成には、アーク放電法を利用するのが一般的になっているが、この他レーザー蒸発法や熱分解法、プラズマ利用等が近年研究されてきている。ここで近年開発されたカーボンナノチューブについて概説する。

【0007】（カーボンナノチューブ）直径がカーボンファイバーよりも細い1 μm 以下の材料は、通称カーボンナノチューブと呼ばれ、カーボンファイバーとは区別されているが、特に明確な境界はない。狭義には、カーボンの六角網目の面が軸とほぼ平行である材料をカーボンナノチューブと呼び、カーボンナノチューブの周囲にアモルファスなカーボンが存在する場合もカーボンナノチューブに含めている。

【0008】一般的に狭義のカーボンナノチューブはさらに分類され、六角網目のチューブが1枚の構造のものはシングルウォールナノチューブ（SWNTと略称する）と呼ばれ、方多層の六角網目のチューブから構成されているものはマルチウォールナノチューブ（MWNTと略称する）と呼ばれている。どのような構造のカーボンナノチューブが得られるかは、合成方法や条件によってある程度決定されるが、同一の構造のカーボンナノチューブのみを生成することは未だにできていない。

【0009】これらのカーボンナノチューブの構造を簡単にまとめると図1に示すようになる。図1（a）～（d）中、左側の図はカーボンナノチューブやカーボンファイバーの横断面を示す模式断面図であり、右側の図はその縦断面を示す模式断面図である。図中、11はカーボンファイバーを、12a～12cはカーボンナノチューブを示す。

【0010】カーボンファイバーは径が大きく、軸に平行で円筒状の網目構造が発達していない図1（a）に示すような形状を有し、触媒を利用した気相熱分解法では

図1 (b) のようにチューブの中心付近に軸に平行で且つチューブ状の網目構造があるが、その周囲に乱れた構造の炭素が多く付着している場合が多い。

【0011】アーク放電法等では図1 (c) に示すように中心に軸に平行で且つチューブ状の網目構造が発達し、周囲のアモルファス状のカーボンの付着量も少ない MWNT になる。またアーク放電法やレーザー蒸発法では図1 (d) のように多重になっていないチューブ状網目構造が発達し、所謂 SWNT が得られ易い。

【0012】上記のカーボンナノチューブの製法として現在には主に3種類用いられている。それはカーボンファイバーでの気相成長法と類似の方法、アーク放電法、およびレーザー蒸発法である。またこの上記3種類以外にもプラズマ合成法や固相反応法が知られている。

【0013】ここでは代表的な3種類について以下に簡単に説明する。

(1) 触媒を用いる熱分解法

この方法は、カーボンファイバー気相成長法とはほぼ同じである。このような製法は、C. E. SNYDER らによる International Patent の WO 89/07163 (International Publication Number) に記載されている。反応容器の中にエチレンやプロパンを水素と共に導入し、同時に金属超微粒子を導入するが、原料ガスはこれ以外にもメタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素やエチレン、プロピレン、ベンゼン、トルエン等の不飽和炭化水素、アセトン、メタノール、一酸化炭素等の酸素を含む原料でもかまわないと示されている。

【0014】また、原料ガスと水素の比は1:20~20:1が良好であり、触媒はFeや、FeとMo、Cr、Ce、Mnの混合物が推奨されており、それをヒュームド (fumed) アルミナ上に付着させておく方法も提唱されている。反応容器は550~850℃の範囲で、ガスの流量は1インチ径当り水素が100 sccm、炭素を含む原料ガスが200 sccm程度が好ましく、微粒子を導入して30分~1時間程度でカーボンチューブが成長する。

【0015】こうして得られるカーボンチューブの形状は直径が3.5~75nm程度であり、長さは直径の5~1000倍に達する。カーボンの網目構造はチューブの軸に平行になり、チューブ外側の熱分解カーボンの付着は少ない。

【0016】また生成効率はよくないもののMoを触媒核にし、一酸化炭素ガスを原料ガスにして1200℃で反応させるとSWNTが生成されることが、H. Dai ("Chemical Physics Letters" 260, 1996, p471~475) らによつて報告されている。

【0017】(2) アーク放電法

アーク放電法は、Iijimaにより最初に見い出され、詳細は、Nature (Vol. 354, 1991, p56~58) に記載されている。アーク放電法とは、アルゴン100 Torrの雰囲気中で炭素棒電極を用いて直流アーク放電を行うという単純な方法である。カーボンナノチューブは負の電極の表面の一部分に5~20nmの炭素微粒子と共に成長する。このカーボンチューブは直径4~30nmで長さ約1μm、2~50μmのチューブ状のカーボン網目が重なった層状構造であり、そのカーボンの網目構造は軸に平行に螺旋状に形成されている。

【0018】螺旋のピッチはチューブごと、またチューブ内の層ごとに異なっており、また多層チューブの場合の層間距離は0.34nmとグラファイトの層間距離にほぼ一致する。チューブの先端はやはりカーボンのネットワークで閉じている。

【0019】またT. W. Ebbesenらはアーク放電法でカーボンナノチューブを大量に生成する条件を "Nature" (Vol. 358, 1992, p220~222) に記載している。陰極に直径9mm、陽極に直径6mmの炭素棒を用い、チャンバー中で1mm離して対向するように設置し、ヘリウム約500 Torrの雰囲気中で約18V、100Aのアーク放電を発生させる。

【0020】500 Torr以下だとカーボンナノチューブの割合は少なく、500 Torr以上でも全体の生成量は減少する。最適条件の500 Torrだと生成物中のカーボンナノチューブの割合は75%に達する。投入電力を変化させたり、雰囲気アルゴンにしてもカーボンナノチューブの収集率は低下した。またナノチューブは生成したカーボンロッドの中心付近に多く存在する。

【0021】(3) レーザー蒸発法

レーザー蒸発法はT. Guoらにより、"Chemical Physics Letters" (243, 1995, p49~54) に報告されて、さらにA. Theissらが、"Science" (vol. 273, 1996, p483~487) にレーザー蒸発法によるロープ状SWNTの生成を報告している。この方法の概略は以下のとおりである。

【0022】まず、石英管中にCoやNiを分散させたカーボンロッドを設置し、石英管中にArを500 Torr満たした後、全体を1200℃程度に加熱する。そして石英管の上流側の端からNdYAGレーザーを集光してカーボンロッドを加熱蒸発させる。そうすると石英管の下流側にカーボンナノチューブが堆積する。この方法はSWNTを選択的に作製する方法としては有望であり、また、SWNTが集まってロープ状になり易い等の特徴がある。

【0023】次にカーボンナノチューブの応用について

従来技術を説明する。

(カーボンナノチューブの応用)現時点ではカーボンナノチューブの応用製品は出ていないが、応用化へ向けた研究活動は活発である。その中で代表的な例を以下に簡単に説明する。

【0024】(1) 電子源

カーボンナノチューブは先端が先鋭で、且つ電気伝導性があるため電子源としての研究例が多い。W. A. de Heerらは、“Science” (Vol. 270, 1995, p1179) で、アーク放電法で得られたカーボンナノチューブを精製しフィルターを通して基板上に立て電子源とした。この報告では電子源はカーボンナノチューブの集団となっているが、 1cm^2 の面積から700Vの電圧の印加により100mA以上の放出電流が安定して得られたと示されている。

【0025】また、A. G. Rinzierらは、“Science” (Vol. 269, 1995, p1550) にて、アーク放電法で得られたカーボンナノチューブの1本を電極に取り付けて特性を評価したところ、約75Vの電圧印加により先端の開いたカーボンナノチューブからは約1nA、先端の開いたカーボンナノチューブからは約0.5 μ Aの放出電流が得られたと示されている。

【0026】(2) STM、AFM

H. Daiらは、“Nature” (384, 1996, p147) においてカーボンナノチューブのSTM、AFMへの応用について報告している。カーボンナノチューブはアーク放電法で作製されたもので、先端部分は直径約5nmのSWNTになっている。チップ(tip)が細く、しなやかであるため、試料の隙間部分の底でも観察でき、先端のチップクラッシュ(tip crash)のない理想的なチップ(tip)が得られるといわれている。

【0027】(3) 水素貯蔵材料

A. C. DillonらはSWNTを用いることにより、ピッチ系の原料から生成したカーボンと比較して数倍の水素分子が貯蔵できることを“Nature” (Vol. 386, 1997, p377~379) に報告している。まだ応用への検討が始まったばかりではあるが、将来的には水素自動車等の水素貯蔵材料として期待されている。

【0028】従来技術のカーボンナノチューブの構成や製法では、得られるカーボンナノチューブは太さも方向もかなりランダムなものであり、また成長直後ではカーボンナノチューブに電極は接合されていない。すなわちカーボンナノチューブは利用に際して、合成後に回収して精製し、さらに利用する形態に合わせて特定の形状に形成しなければならない。

【0029】例えば、電子源として利用しようとする場合には、A. G. Rinzierらは、“Science”

(Vol. 269, 1995, p1550~1553) に示されているようにカーボンファイバーの1本を取り出し、片方を電極に接着することが必要としている。

【0030】また、Walt A. de Heerらは、“Science” (Vol. 270, 1995, p1179~1180) および“Science” (Vol. 268, 1995, p845~847) に示されるように、アーク放電で作製したカーボンナノチューブを精製した後、セラミックフィルターを用いて基板上にカーボンナノチューブを立たせる工程が必要としている。この場合には積極的に電極とカーボンナノチューブを接合してはいない。また利用するカーボンナノチューブは相互に複雑に絡み合い易く、個々のカーボンナノチューブの特性を十分発現できるデバイスではなかった。

【0031】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの様な問題に鑑みなされたものであり、カーボンナノチューブの指向性が高く、例えば電子放出素子として用いた場合に電子放出量の多いカーボンナノチューブデバイスを提供することを目的とする。また本発明は、導電性表面に導通可能なようにカーボンナノチューブが結合し、且つ該カーボンナノチューブの指向性が高いカーボンナノチューブデバイスの製造方法を提供することを他の目的とする。更に本発明は、電子放出量が多い、高性能な電子放出素子を提供することを目的とする。

【0032】

【課題を解決するための手段】そしてかかる目的を達成することのできる本発明のカーボンナノチューブデバイスは、導電性表面を有する基体、及び該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備えたカーボンナノチューブデバイスであって、該カーボンナノチューブの導電性表面への結合部が障壁で囲まれていることを特徴とするものである。

【0033】該障壁を、アルミナもしくはシリコンを含む層で形成することは、導電性表面に結合したカーボンナノチューブの高密度化を図るうえで好ましい。またアルミナを含む障壁は、例えば該導電性表面上にアルミニウム薄膜を形成した後、該アルミニウムを陽極酸化することによって得られる。そしてこのとき該導電性表面を、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1つの元素、特にニオブを含む層で構成されているようにすることは好ましい。なぜならアルミニウム薄膜の陽極酸化時にも該導電性表面を予め保護しておく必要がないためである。

【0034】また上記の目的を達成することのできるカーボンナノチューブデバイスの製造方法は、導電性表面を有する基体、及び該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備え、該カー

ボンナノチューブの該導電性表面への結合部の周囲が、障壁で囲まれているカーボンナノチューブデバイスの製造方法であって、導電性表面を有する基体の該導電性表面に、複数の、障壁によって互いに隔離されたカーボンナノチューブ形成領域を形成する工程、及び該カーボンナノチューブ形成領域にカーボンナノチューブを形成する工程を有することを特徴とするものである。

【0035】更に上記の目的を達成することのできる電子放出素子は、導電性表面を有する基体、該基体の該導電性表面に対向する位置にある電極、及び該導電性表面と該電極との間に電位を印加する手段を備え、かつ該導電性基体の該電極に対向する面上に該導電性表面に導通可能のように一端が結合しているカーボンナノチューブを備え、該カーボンナノチューブの該導電性表面への結合部の周囲が障壁で囲まれていることを特徴とするものである。

【0036】そしてこのような本発明によれば、カーボンナノチューブを導電性基体上に形成する際の該カーボンナノチューブの方向性を障壁によって制御することできる。その結果として電子放出特性に優れた電子放出素子や、像が良好で、且つ強度のあるSTMやAFM等の探針等に好適に用いられるカーボンナノチューブデバイスを得ることができる。

【0037】また該障壁をアルミナもしくはシリコンを含む層とした場合は、導電層表面に複数本のカーボンナノチューブが結合し、各々のカーボンナノチューブの結合部が該障壁によって互いに隔離された構成のカーボンナノチューブデバイスを効率的に形成できる。このようなデバイスは方向性の揃った、互いに隔離されたカーボンナノチューブを高密度に備えている為、電子放出素子やSTMやAFM等の探針等への適用により適したものとなる。

【0038】更に該導電性表面が、該基体に担持されている、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1つを含む層で構成するようにした場合、本発明にかかるカーボンナノチューブを容易に形成できる。即ち、該障壁層をアルミニウム薄膜の陽極酸化によって形成する場合に該陽極酸化によって細孔を有するアルミナ薄膜が形成されるが、該細孔の底部を該電極表面となるように陽極酸化を行なっても該導電性表面が損なわれることがなく、その結果として該導電性表面に導通可能に結合したカーボンナノチューブを容易に形成できるものである。

【0039】なお上記した種々の本発明において、基体の導電性表面に導通可能にカーボンナノチューブの一端が結合しているとは、カーボンナノチューブが導電性表面に直接結合している態様だけでなく、絶縁層を介してトンネル効果によってカーボンナノチューブが導電性表面に導通可能に結合されている態様、及び導電性表面を構成する元素を含むバスを含む絶縁層を介してカーボ

ンナノチューブが導電性表面に導通可能に結合されている態様をも包含する。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0041】図2(a)～(d)及び図3(a)～(d)は各々本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスの各実施態様の概略断面図である。なお本発明においてカーボンナノチューブとは、カーบอนを主成分とする材料からなる円筒状の構造を少なくとも一部に備えた構造体であって、特に円筒部分の直径が1μm以下である構造体を指す。

【0042】図2及び図3に於いて、20は基体、21は基体20の導電性表面を構成する層、24は該導電性表面に導通可能に結合されているカーボンナノチューブ、23は該カーボンナノチューブと該導電性表面との間にある触媒超微粒子、そして22はカーボンナノチューブ24の導電性表面21への結合部(root)の周囲を取り囲む障壁である。

【0043】図2(a)は、基体20上に該基体の導電性表面を構成する層21が形成され、該導電性表面を構成する層21の表面には触媒超微粒子23を介してカーボンナノチューブ24が結合されており、カーボンナノチューブ24の導電性表面への結合部分は障壁22によって囲まれている。

【0044】図2(b)は基体20自身が導電性表面を備え、この導電性表面に触媒超微粒子23を介してカーボンナノチューブが結合しており、カーボンナノチューブ24の導電性表面への結合部分は障壁22によって囲まれている。

【0045】また、図2(c)は障壁22と導電性表面を構成する層21とが半導体からなる半導体障壁25で構成される態様であり、また図2(d)は導電性表面を有する基体20と障壁22とが半導体からなる半導体障壁25で構成される態様である。

【0046】上記の例ではカーボンナノチューブと導電性表面との間の接合は、電気的に接合が十分とれているオーミック接合からショットキー接合等があり、触媒や導電性表面を構成する層の組成や作製条件により接合特性が変化する。

【0047】図3はカーボンナノチューブがトンネル接合によって導電性表面に導通可能に接合され、該接合部が障壁22によって取り囲まれている例を示してある。図3中、35は絶縁層である。

【0048】図3(a)は基体の導電性表面を構成する層21の上に表面酸化層等の絶縁層35があり、その上に触媒超微粒子23があり、その触媒超微粒子23からカーボンナノチューブが成長している例を示してある。図3(b)は絶縁層35がカーボンナノチューブ結合部を取り囲む障壁の側面にも形成されている例であり、図3(c)は導電性表面を構成する層21の表面がむき出

しになっている、カーボンナノチューブ24の結合部分にのみ絶縁層35が形成されている場合であり、図3

(d)は基体20、導電性表面を構成する層21、障壁22が半導体からなる半導体障壁25で構成され、その表面に絶縁層35が形成されている例である。

【0049】これらの例では全てトンネル接合型を示しており、最適な絶縁層の厚みは駆動電圧、絶縁層の組成や構造に依存するが、おおよそサブnm～数10nm、具体的には1～10nmが好ましい範囲である。絶縁層の組成としては例えば酸化シリコン、酸化チタン、アルミナ等が挙げられる。そして絶縁層は、例えば図3

(a)の構成であれば導電性表面に障壁22を形成する前に導電性表面を酸化することで形成できる。又、図3(b)及び(c)の構成であれば、障壁22の形成後に障壁層22と導電性表面又は導電性表面を酸化することで形成できる。

【0050】この図2及び図3に示した構成は一例であつて、例えば図9に示すような構成もまた本発明の範囲内のものである。図9において91は導電性表面を構成する層21上に形成された絶縁層であり、この態様では障壁22をも兼ねている。そして53は該絶縁層中に形成された細孔である。そして93は導電性表面と細孔底部とを繋ぐ橋状のバスである。そしてこのような細孔の底部に触媒超微粒子23が設けられ、その触媒超微粒子表面からカーボンナノチューブ24が細孔53の壁に沿って、基体表面に対し垂直に成長している。バス93によって細孔底部に形成された触媒超微粒子23と導電性表面を構成する層21との間の導電性が改善されている。

【0051】図9に示すカーボンナノチューブデバイスは導電性表面とカーボンナノチューブとがバス及び触媒超微粒子を介して導通させられており、そのカーボンナノチューブの導電性表面への結合部が障壁、例えば細孔の壁によって取り囲まれた構成を備えており、図2及び図3とは異なる構成を備えた、本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスの他の実施態様である。

【0052】上記各実施態様に於て基体20に関して、例えば図2(a)或いは図3(a)～(c)又は図9及び11に記載したように、導電性表面を構成する層21を別途設ける場合には、カーボンナノチューブの形成条件や、障壁22の形成条件(例えば陽極酸化等の条件等)による影響を受けない限り、その材料は特に限定されず、具体的には例えばシリコン等が挙げられる。

【0053】また図2(b)、(c)、図2(d)或いは図3(d)に記載した構成のカーボンナノチューブデバイスにおいては、例えばp型シリコンやn型シリコン等の半導体からなる基体が好適に用いられる。

【0054】障壁22はデバイス化したときに要求される絶縁性やカーボンナノチューブ成膜時の耐熱性を考慮すると、アルミナ若しくはシリコンを主体とする材料

で構成されていることが好ましい。ここでシリコンを主体とする材料とは、例えばシリコン、酸化シリコン及び炭化シリコン(SiC)等から選ばれる少なくとも1つを含んでいることを意味する。そしてこのような材料で構成される障壁は、カーボンナノチューブの導電性表面への結合部を取り囲むように形成することで、例えばカーボンナノチューブ成長時の成長方向をガイドする役割を果たす効果を有している。

【0055】このようにカーボンナノチューブの導電性表面への結合部を取り囲む障壁層を作製するには、例えば一般的なフォトリソグラフィックプロセスや電子線描画等の一般的なパターンニング法によっても形成することができる。また高密度にカーボンナノチューブが形成されている導電性表面の、各々のカーボンナノチューブの導電性表面への結合部を障壁で取り囲み、各々の結合部が障壁層で隔離されたような構成(図5参照)のカーボンナノチューブデバイスを得る場合には、障壁にアルミニウム(Al)の陽極酸化によって得られるアルミナやシリコン(Si)の陽極酸化によって得られるシリコンもしくは酸化シリコン等が好適に用いられる。

【0056】Alの陽極酸化法とは、例えばシュウ酸の溶液中でAlを陽極、Pt等を陰極とし40V程度の電圧を印加してAlの表面を酸化する方法である。この方法では、Alの表面に直径が数nm～数10nmの細孔が得られ、表面は同時に酸化されアルミナとなる。

【0057】例えば導電性表面にアルミニウム薄膜を形成した後、このアルミニウム薄膜を陽極酸化し、この時にAlの陽極酸化膜(アルミナ膜)に形成される細孔内にカーボンナノチューブを該導電性表面から成長させることによって本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスを得ることができる。このとき、導電性表面をチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、銅(Cu)及び亜鉛(Zn)から選ばれる少なくとも1つの元素を含む層、特にNbからなる層で構成することが好ましい。

【0058】即ち、このような材料で導電性表面を形成した場合、Alの陽極酸化の際にアルミナ膜に形成される細孔が消滅したり、導電性表面から剥離してしまうことがない。又、後に行なうカーボンナノチューブ成膜時の高温に対する耐熱性にも優れている。

【0059】又、このような材料で導電性表面を形成した場合、Al膜の酸化終了後も陽極酸化を継続することによって、図9に示した様に、細孔53と、導電性表面を構成する層21との間に存在するアルミナ膜中に、細孔53の底部と導電性表面をつなぐ橋状の、導電性表面を構成する材料を含むバス93を形成することができる。そしてこのバス93は細孔53の底部と導電性表面との間の導電性を向上させられる為、本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスを電子放出素子に適用する

場合には導電性表面を上記の材料とすることは特に好ましい。

【0060】また、Siの陽極化成はふっ酸溶液中でSi基板を陽極、白金を陰極として数10mA/cm²の電流を流す方法であり、この方法によって例えば図6に示す様に、シリコンもしくは酸化シリコンで互に隔離された複数の細孔をSi基板表面に形成することができる。

【0061】そこで例えば基体として導電性シリコン基板(p型Si等)を用意し、該導電性シリコン基板表面を陽極化成してシリコン又は酸化シリコンで隔離された細孔を形成し、この細孔の底部からカーボンナノチューブを成長させることによって本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスを得ることができる。

【0062】上記した様にAlの陽極酸化やSiの陽極化成によって得られた細孔にカーボンナノチューブを形成する場合には、細孔底部、即ち導電性表面に触媒の超微粒子を形成し、この触媒超微粒子表面にカーボンナノチューブを成長させていくことが好ましい。触媒として用いることのできる材料の例としては、例えば鉄(Fe)、コバルト(Co)又はニッケル(Ni)が挙げられる。

【0063】触媒超微粒子のサイズとしては例えば粒子径が1nm~10nm、特に2~50nmの範囲が好ましい。このような材料及びサイズの触媒はカーボンナノチューブの径を例えば電子放出効率に優れたサイズとすることができる。

【0064】この様な触媒超微粒子の細孔への埋め込み方法としては例えば交流電着法が有効に用いられる。例えばCo超微粒子を作製する場合であれば、CoSO₄・7H₂O=5%、H₃BO₃=2%の水溶液中で該導電性表面と対向電極との間に15V前後の交流(50Hz)電圧を印加すればよい。この方法によれば、例えばAlの陽極酸化によって形成される小さな細孔にも触媒超微粒子を導入することができる。

【0065】細孔に触媒超微粒子を導入する他の方法としては、例えば細孔及び障壁を有する導電性表面にFe、Co又はNiなどを蒸着し、この蒸着膜を熱凝集させる方法が挙げられる。

【0066】この様にして形成される障壁によって取り囲まれている導電性表面、或は障壁によって取り囲まれ、触媒が設けられた導電性表面にカーボンナノチューブを成長させる方法としては、例えば基体を原料ガスの他、希釈ガスや成長促進ガス等を加えたガス雰囲気中で加熱処理する方法が有効である。原料ガスとしてはカーボンを含むガスの多くが利用可能である。

【0067】例えば、炭素と水素のみからなるメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン等やその他の元素を含むベンゾニトリル、アセトン、

エチルアルコール、メチルアルコール、一酸化炭素等が挙げられる。

【0068】これらの中で好ましい原料は基体の種類や成長核等の組成や成長温度や圧力によって若干異なるものの、炭素と水素および酸素からなる原料の方が不純物が入りにくくてよい。

【0069】またカーボンナノチューブの低温での成長という点から考えるとエチレン、アセチレン、一酸化炭素が好ましい。成長または成長促進ガスとしては水素が挙げられるが、水素の有効性は原料ガスや反応温度、成長核の組成等に依存するので、特になくてもかまわない。また希釈ガスは成長が速すぎる場合や、原料ガスの毒性や爆発性を緩和したい場合に有効であり、アルゴンやヘリウム等の不活性ガスや窒素等が挙げられる。

【0070】次に図5に示す、本発明に係るカーボンナノチューブデバイスの製造方法の一実施態様について詳細に説明する。

【0071】図5は、アルミナ細孔を用いた縦型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを示す工程図である。まず、図5(a)に示すように、例えばSiウェハース基板上に、Ti、Zr、Nb、Ta、Mo、Cu或はZnを主成分とする膜を成膜した後、空気中に出さずにAl膜を成膜する。この成膜方法としては、例えば複数のターゲットを有するスパッタリング装置による逐次スパッタリング法が挙げられる。

【0072】次に、Alを陽極酸化するために基体を、例えば0.3Mのシュウ酸溶液に浸し、17℃に保持したまま基体を陽極、Ptを陰極として40Vの電圧を印加すると、図10に示すように、最初Alの表面が酸化され電流値が減少するが、Al膜の酸化に伴う細孔の形成と共に電流値は増大して一定となる。その後、Al膜の酸化が終了すると、導電性表面を構成する材料に依存して電流値が変化する。例えば導電性表面を構成する層として、Ti、Zr、Nb、Ta或いはMoを用いた場合には、図10(a)に示すように陽極酸化電流が減少を示す。一方、導電性表面を構成する層をCuやZnで形成した場合には、図10(b)に示したように、陽極酸化電流は一度増加したのち減少を示す。そして導電性表面を構成する材料の選択と、陽極酸化の停止時期の制御によって、図2、図3及び図9の何れかに示したカーボンナノチューブデバイス用の構造体を製造することが可能である。

【0073】例えば、導電性表面をTi、Zr、Nb、Ta或いはMoで構成し、該導電性表面に形成したAl膜の陽極酸化を、陽極酸化電流曲線が低下する直前で停止した場合、図5(b)に示した様に、導電性表面に形成したAl層26はその厚さ方向に全て酸化されてアルミナとなり、また細孔53は導電性表面21までは到達しておらず、細孔53の底部と導電性表面との間には約1~10nmの厚さでアルミナが存在するような構造体

を得ることができる。そしてこの構造体はカーボンナノチューブと導電性表面とがトンネル効果によって導通してなる図3(b)のカーボンナノチューブデバイスにおいて障壁22と絶縁層35とが同一材料で構成されたカーボンナノチューブデバイス用の構造体として用いることができる。

【0074】また導電性表面をTi、Zr、Nb、Ta或いはMoで構成し、該導電性表面に形成したAl膜の陽極酸化を陽極酸化電流曲線が低下し始めた後に停止した場合、図9に示したように導電性表面と細孔53の底部との間にバス93を形成することができる。このバス93は、材料解析の結果、導電性表面を構成する材料、即ちTi、Zr、Nb、Ta或いはMoと酸素を含むことが分かっており、そしてこのバスの形成によって導電性表面と細孔との間の導電性を大幅に向上させる事ができる。その結果、細孔への触媒微粒子の電着の効率の向上、更には細孔にカーボンナノチューブを形成したときの導電性表面とカーボンナノチューブとの間の導電性の大幅な向上を図ることができる。

【0075】ここでバスが形成される理由は明らかでないが、Al膜の陽極酸化によって細孔が形成されていく過程においては細孔底部ではアルミナの電解液中への溶出が起り、また陽極酸化界面(アルミナとAlの界面)ではAlの酸化に伴ってAlイオンが電界によって陽極酸化されたAl部分を通過して電解液中に引き出される現象が観察されている。このことから、Al膜の陽極酸化が終了した後も陽極酸化を続けると、陽極酸化が導電性表面にまで到達し導電性表面を構成する材料(例えばTi、Zr、Nb、Ta或いはMo等)を細孔底部のアルミナ層を介して電解液中に引き出そうとする作用が生じると考えられる。そしてTi、Zr、Nb、Ta或いはMo等の酸化物は化学的に安定で、電解液には容易には溶解しないため、細孔底部のアルミナ中にバスとして残留するものと考えられる。

【0076】ところでバスが形成された構造体を水素ガス、不活性ガス又は水素ガス及び不活性ガスの雰囲気下でアニール処理を施した場合、該構造体の導電性表面と細孔53との間の導電性を更に向上させることが可能である。このアニール処理によって該構造体の導電性表面と細孔53との間の導電性がより改善される理由は明らかでないが、バスが還元されるためであると考えられる。

【0077】そして該構造体の導電性表面と細孔53との間の導電性のより一層の改善は、細孔底部への触媒超微粒子の電着効率を向上させ、また細孔にカーボンナノチューブを形成したのちの導電性表面と該カーボンナノチューブとの間の導電性をより一層の向上させるものであり、本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスを電子放出素子に適用する場合には特に採用することの好ましいプロセスである。なおアニールの温度としては例

えば200~1100℃、時間は5~60分が好ましい。

【0078】更に導電性表面をCuやZnで構成し、陽極酸化電流が低下し始めた後に陽極酸化を停止した場合には、図11に示すように、細孔53が導電性表面にまで到達した構造体を得られる。そしてこの構造体は図2(a)に示したようにカーボンナノチューブが導電性表面露出面に直接結合したカーボンナノチューブ用の構造体として用いることができる。

【0079】ここで上記した各々の態様にかかる構造体において、細孔は例えば5wt%程度のリン酸溶液中に浸漬することによってその直径を広げることも可能である。

【0080】次いで前記した方法を用いて細孔中に触媒超微粒子を埋め込み、細孔中に埋め込んだ触媒超微粒子表面からカーボンナノチューブデバイスを成長させることによって図2、図3あるいは図9に示した様なカーボンナノチューブデバイスが得られる。

【0081】カーボンナノチューブの成長は、例えば図4に示すような反応装置を用いて行うことができる。ここで図4について説明する。図4中41は反応容器であり、42は基体、43が赤外線吸収板であり基体ホルダーの役割も担っている。44はエチレン等の原料ガスを導入する管であり、基体付近での原料ガス濃度が均一になるよう配置されていることが好ましい。45は水素等の反応促進ガスやヘリウム等の希釈ガスを導入するガス導入管であり、赤外線透過窓49が原料ガスの分解で曇ることの防止にも役立つように窓付近に配置されている。

【0082】46はガスの排気ラインであり、ターボ分子ポンプやロータリーポンプへと接続されている。47は基板加熱用の赤外線ランプであり、48は赤外線を効率よく赤外線吸収へ集めるための集光ミラーである。図では省略してあるが、この他容器内の圧力をモニターする真空ゲージや基体の温度を測定する熱電対等が組み込まれている。

【0083】もちろんここで説明した装置ばかりでなく、外部から全体を加熱する電気炉型の装置であってもかまわない。実際のカーボンナノチューブの成長では、例えば原料ガスにエチレンを原料ガス導入管44から10sccm導入し、成長促進ガスおよび希釈ガスのガス導入管45から水素を10sccm導入し、容器内の圧力を1000Paにして、赤外線ランプにより基体を700℃にして60分間反応させる。

【0084】このようにして得られるカーボンナノチューブの径は触媒超微粒子の径やその他の反応条件に依存するが、例えば数nm~サブミクロンの直径を有し、長さは数10nm~数10μmになる。またチューブの片端が既に基体の導電性表面に導通可能に結合しているの

クロマシンの振動子や各種電極等の応用には特に都合がよい。またカーボンが化学的にも安定で且つ高強度なため、基体表面の改質としても利用可能である。

【0085】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

【0086】実施例1

(1) 基体として清浄な表面を有するSiウェハ－基板を用意し、該Siウェハ－表面にRFスパッタリング法によりTiを厚さ100nmに成膜した。スパッタリング条件は、RF電力：400W、Arガス分圧：5mm Torrとした。Tiを成膜したのち、同じ装置内で、ターゲットをAlに変えて、同じスパッタリング条件にてAl膜を厚さ1μmに成膜し、図5(a)に示す基体を作製した。

【0087】またTi薄膜を、Zr、Nb、Ta、Mo、Cu、Zn、PdまたはAu薄膜に変えた以外は上記と同様にして図5(a)に示す積層構造を有する基体を作製した。

【0088】これらの基体を各々0.3Mのシュウ酸溶液に浸漬し、17℃に保持したまま基体を陽極に、Ptを陰極にして40Vの電圧を印加してAlの陽極酸化を行なった。図10に示したように電圧印加により最初急速にAlの表面が酸化され陽極酸化電流は減少するが、Al膜が酸化され細孔が形成され始めると電流値はほぼ一定の値を示すようになった。その後、導電性表面を構成する層をTi膜、Zr膜、Nb膜、Ta膜及びMo膜とした各々の基体については図10に曲線(a)で示したように急速に電流値が減少した後に陽極酸化を停止した。その間約10分間であった。ここでこれらの基体を

グループ①の基体と称することにする。

【0089】また導電性表面を構成する層をCu膜及びZn膜とした各々の基体については、図10の曲線(b)で示したように一度電流値が上昇したのち低下したときに陽極酸化を停止した。その間約10分であった。ここでこれらの基体をグループ②の基体と称することにする。

【0090】更に導電性表面を構成する層をPd膜及びAu膜とした各々の基体については、図10の曲線(c)に示したように急速に電流値が増大した後に陽極酸化を停止した。この間約10分であった。ここでこれらの基体をグループ③の基体と称することにする。

【0091】次に、上記グループ①、②及び③の基体について、透過型電子顕微鏡を用いてその構成を解析したところ、グループ①の基体については図9に示したように導電性表面上のアルミニウム膜はその厚さ方向に完全に酸化され、また細孔53は導電性表面には到達していなかった。そして導電性表面と細孔底部との間には導電性表面を構成する金属(例えばTi、Zr、Nb、TaまたはMo)を含む橋状のパスが形成されていることが

確認された。

【0092】グループ②の基体については、導電性表面上のAl膜はその厚さ方向に完全に酸化され、また細孔は図2(a)に示したように導電性表面にまで到達していることが確認された。

【0093】またグループ③の基体については、導電性表面のAl膜は酸化されたものの、細孔は消滅していた。細孔が消滅した理由は明らかでないが、導電性表面が電解液と反応して大電流が発生し、その際酸素ガスなどが発生し細孔が破壊されてしまったものと考えられる。

【0094】(2) Siウェハ－基体表面にTi膜、Zr膜、Nb膜、Ta膜及びMo膜を形成した図5(a)に示す積層体を上記(1)と同様にして作製した。これらの基体を各々0.3Mのシュウ酸溶液に浸漬し、17℃に保持したまま基体を陽極に、Ptを陰極にして40Vの電圧を印加してAlの陽極酸化を行なった。陽極酸化は図10において曲線(a)で示す陽極酸化電流の減少が観察される直前で停止した。その間約8分であった。これらの基体をグループ④の基体と称することにする。

【0095】グループ④の基体について透過型電子顕微鏡を用いてその構成を解析したところ、グループ①の基体と同様に導電性表面上のアルミニウム膜はその厚さ方向に完全に酸化され、また細孔53は導電性表面には到達していなかった。そしてグループ①の基体では観察されたパスは観察されなかった。

【0096】次にグループ①及び④の基体について、細孔表面へのメッキのし易さを以下の方法で測定した。即ち $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 5\text{wt}\%$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3 = 2\text{wt}\%$ の水溶液中にグループ①及び④の基体を浸漬し、対向 C_2O_4 電極との間に電位をかけて細孔中に C_2O_4 膜がメッキされるのに必要な電位をカロメル標準電極に対する基体の電位として測定した。その結果グループ①の基体については約-1~-1.5Vであったのに対し、グループ④では-1.0V以上必要であった。このことはグループ①の基体が発生していた橋状のパスが細孔底部と導電性表面との導電性の向上に重要な役割を果たしていることを示している。

【0097】(3) 上記(1)及び(2)で説明したのと同じ方法でグループ①、②及び④の基体を用意した。次に各々の基体の細孔底部に触媒超微粒子を交流電着法で作製した。細孔を作製した基体を $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 5\text{wt}\%$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3 = 2\text{wt}\%$ の水溶液に浸し、15Vの交流(50Hz)電圧を数秒間印加することにより図5(c)のような細孔底部に C_2O_4 超微粒子が電着した構造が得られた。

【0098】次に図4に示すような反応装置内でカーボンナノチューブを成長させた。まず触媒超微粒子を有する基体を反応装置中に設置し、ガス導入管45から水素

ガスを10 sccm導入して反応容器内の圧力を500 Paにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を400~800℃にした。

【0099】温度が安定した後、原料ガス導入管44からメタン、エチレン、アセチレン、一酸化炭素、またはベンゼンの原料ガスを約10 sccm導入して反応容器内の圧力を1000 Paにして20分間保持した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後、基板温度を室温にしてから基体を大気中に取り出した。

【0100】取り出した基体の表面をFE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察したところ、いずれの基体も図5(d)に示すように細孔底部の触媒超微粒子からカーボンナノチューブが成長していた。カーボンナノチューブは原料ガスや触媒超微粒子に依存して直径数nm~数10nmであり、基板にチューブの片側を接合させた状態で、基板からの細孔に沿って垂直方向に成長していた。

【0101】ただし、メタンがソースガスの場合には、カーボンナノチューブの成長は少なかった。またベンゼンがソースガスの場合にはカーボンナノチューブの径にはバラツキがあり、太いものは細孔の直径と同程度になっていた。カーボンナノチューブの成長最適温度は、一酸化炭素、アセチレン、エチレン、ベンゼン、メタンの順に高くなった。

【0102】得られたカーボンナノチューブデバイスを特性評価するためグループ①、②及び④の各々のカーボンナノチューブデバイスを真空チャンバー内に設置し、対向電極を基体と平行で且つ基体から0.1mm離れた位置に基体のカーボンナノチューブ形成面と対向するように設置した。そしてチャンバー内を 10^{-8} Torrに排気した後、対向電極に正の電圧を印加していき、カーボンナノチューブからの電子放出量を測定した。

【0103】また比較例として、導電性表面を有する基体の該表面上に、エタノールに分散させたカーボンナノチューブを塗布し、カーボンナノチューブ薄膜を形成した。分散量は上記グループ①、②及び④の基体及びエチレンを用いて得られるカーボンナノチューブデバイスが担持しているカーボンナノチューブとほぼ同量とし、グループ①、②及び④のカーボンナノチューブデバイスに対応するカーボンナノチューブ薄膜付の基体を用意した。次にこの基体からの電子放出量を上記の方法と同様にして測定した。

【0104】その結果、グループ①、②及び④のカーボンナノチューブデバイスに於ては、約100V印加から放出電流が観測されはじめ、200V印加の際の電流量は、カーボンナノチューブを単に分散させた膜と比較して1桁ほど大きかった。これはカーボンナノチューブが電極に十分接合されて、且つカーボンナノチューブが孤立して垂直方向に伸びていることが原因と考えられる。

【0105】このことから本発明のデバイスは電子放出源として優れた機能を有することが確認された。又グループ①、②及び④のカーボンナノチューブデバイス間では、電子放出量が多い順にグループ②、グループ①、グループ④であった。

【0106】(4) 上記(1)で説明したのと同じ方法でグループ①の基体を用意した。この基体を $H_2:He=2:98$ (体積比) の混合ガス中で500℃で1時間熱処理した後、上記(3)と同様にしてカーボンナノチューブデバイスを作製した。このカーボンナノチューブデバイスを用いて上記(3)と同様にして電子放出量を測定した。その結果上記(3)で測定された、グループ①の基体を用いて作製したカーボンナノチューブデバイスの電子放出量をも上回る量の電子放出が確認された。熱処理を加えた基体を用いて作製したカーボンナノチューブデバイスがこのような効果を奏する理由は明らかでないが、熱処理によってバスが還元されバスの導電性が向上したことにより、細孔内への触媒超微粒子の電着効率も上昇し、また導電性表面とカーボンナノチューブとの導電性が更に改善されたことによるものと考えられる。

【0107】実施例2

次に触媒金属と電極膜が同じ場合の製法の例を説明する。実施例1と同様に基体として清浄したSiウェハ基板を用い、RF多元スパッタリング法により、まずCo膜を基体上に膜厚0.1 μ m成膜した後、同じ装置内でターゲットをAlに変えて連続してAlを0.2 μ mの厚さに成膜してAl/Co積層膜を作製した。ここでスパッタリング条件はRF電力400W、Ar=5mTorr雰囲気である。

【0108】次にこの基体を0.3Mのシュウ酸溶液に浸し、17℃に保持したまま基体を陽極に、Ptを陰極にして40V印加しAl膜を陽極酸化した。電圧印加により最初急速にAlの表面が酸化され電流値が減少するが、その後細孔ができはじめると電流値が増大して一定値になる。Al膜の酸化が終了すると細孔が下地のCo層に到達し徐々に電流値が増大したので、この時点で陽極酸化を終了させた。この間約2分間であった。

【0109】この細孔の穴を広げるために5wt%程度のリン酸溶液中に40分間浸した後に取り出すと表面に約50nmの直径の細孔を有するアルミナ膜を備えた基体が得られた。またこの処理によって細孔底部に下地のCo面が露出し、触媒部分として利用できるようになった。

【0110】次にこの基体を図4に示す反応装置中に設置し、まず成長促進およびガス導入管45から水素ガスを20 sccm導入して反応容器内の圧力を500 Paにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を600℃にした。

【0111】温度が安定した後、窒素でエチレンを10

%まで希釈した混合原料ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を1000Paにして20分間保持し、その後赤外線ランプを消してガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基板を大気中に取り出した。

【0112】得られた基板の表面をFE-SEMにて観察したところ、細孔部分からカーボンナノチューブが成長していたが、カーボンナノチューブの径は数10nmと太目で、且つ成長が発生していない細孔部分も多く見られた。このことから細孔中に存在する触媒は実施例1のように超微粒子状であることが好ましいことがわかる。

【0113】得られたカーボンナノチューブデバイスの特性評価をするため、実施例1と同様に基板のC₆₀膜に電極を付けた後、真空チャンパー内に設置し、基板と平行で且つ基板から0.1mm離れた位置に対向電極を設置した。そしてチャンパー内を 10^{-8} Torrに排気した後、対向電極に正の電圧を印加していき、カーボンナノチューブからの電子放出量を測定した。

【0114】その結果約150V印加時から放出電流が観測されはじめ、200V印加時の放出電流量は実施例1の半分程度であるが、カーボンナノチューブを単に分散させた膜と比較して数倍ほど大きかった。このことから本発明のデバイスは電子放出源として十分な機能を有することが確認された。

【0115】実施例1のカーボンナノチューブを用いて作製した電子放出素子と比較して放出電流量が小さい理由は、カーボンナノチューブが電極に十分接合されているが、カーボンナノチューブ径が若干太く電界があまり集中せず、又カーボンナノチューブの成長密度が低いことが原因と考えられる。

【0116】実施例3
次に、障壁、導電性表面を構成する層及び基板を全てSiで作製したカーボンナノチューブの例を図6のプロセス概略説明図と図4の装置概略模式図を用いて説明する。

【0117】基板として低抵抗(数mm〜数10.0mmΩcm)のp型Si基板を用い、最初電極を形成するためにp型Si基板の裏面にAl膜を約1μm成膜してから400℃でアニールし、オーミックコンタクトを作製した。

【0118】そして基板をふっ酸=10%、アルコール=5%の水溶液中に入れ陽極とし、陰極にPtを用いて陽極化成を行った。この際裏面のAlはふっ酸溶液には触れないように設置してAl面から電極をとった。また陽極化成時の電流値は数10mA/cm²になるよう設定した。そして陽極化成後に基板を取り出し、蒸留水およびIPAで洗浄した。この工程によりSi表面には図6(a)に示すような数nm〜数10nmの細孔が形成され、各々の細孔はp型Siの障壁22によって互に隔離されていた。

【0119】この基板を真空蒸着機に設置して真空度 10^{-6} Torr台になるまで真空引きし、上面に抵抗加熱蒸着法によりFeを0.3nm蒸着した。そして真空中に保つたまま基板を700℃まで加熱して蒸着膜を熱凝集させると、図6(b)のように細孔中に触媒超微粒子23が入り込んだ構造となった。

【0120】次にこの基板を図4に示す反応装置中に設置し、まずガス導入管45から水素ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を500Paにした。そして赤外線ランプを点灯して基板温度を650℃にした。温度が安定した後、エチレンを20sccm導入して反応容器内の圧力を2000Paにして20分間保持し、その後赤外線ランプを消してガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基板を大気中に取り出しカーボンナノチューブデバイスを得た。

【0121】次に、触媒超微粒子の材料をC₆₀、Ni或はPdに変えた以外は上記と同様にしてカーボンナノチューブデバイスを作製した。これら4種類のカーボンナノチューブデバイスの表面をFE-SEMにて観察したところ、触媒としてFe、C₆₀及びNiを用いたデバイスについては細孔部分からのカーボンナノチューブの成長が認められたが、Pdを用いたデバイスでは細孔に於けるカーボンナノチューブの成長はほとんど見られなかった。

【0122】触媒にFe、C₆₀及びNiを用いて作製したカーボンナノチューブデバイスの特性を評価するため、実施例1と同様に基板に電極を付けた後真空チャンパー内に設置し、基板と平行で且つ基板から0.1mm離れた位置に対向電極を設置した。そしてチャンパー内を 10^{-8} Torrに排気した後対向電極に正の電圧を印加していき、カーボンナノチューブからの電子放出量を測定した。

【0123】その結果、約100V印加時から電子放出が観測されはじめ、200V印加時の放出電流量はカーボンナノチューブを単に分散させた膜と比較して10倍ほど大きかった。

【0124】これはカーボンナノチューブが電極に十分接合されており、且つ各々が分離して基板から垂直方向に伸びていることが原因と考えられる。このことから本実施例のデバイスは電子放出源として優れた機能を有することが確認された。

【0125】実施例4
次にtip型カーボンナノチューブデバイスの構成とその製法の例を、図7のプロセス概要説明図と図4の装置概略模式図を用いて説明する。

【0126】まず基板である低抵抗Siウェハー上に図7(a)のようにレジスト71(ヘキスト社製、AZ)をスピナーにより0.5〜1μmの膜厚で塗布し、マスクを用いてUV露光した後、露光部分を有機溶剤により剥離してレジスト上0.1〜1μm(サブミクロン)の

穴72を開けた。そして基体をプラズマエッチング装置に導入してレジストの穴部分からSiウェハ－をエッチングしてSiウェハ－にも穴72を作製した。このとき、エッチング条件はSF₄ ガスが5Pa、RFパワーが150W、処理時間1分であった。

【0127】次に、この基体を抵抗加熱蒸着装置に設置してレジスト層表面及びSiウェハ－の穴表面にCd-Ni合金（組成比1：1）を1nmの厚さに成膜した。次いでレジストをリフトオフした後、真空中500℃でアニールしてCo-Ni薄膜を熱凝集させて超微粒子化して図7（c）の触媒超微粒子73とした。

【0128】次に、この基体を図4に示す反応装置中に設置し、まずガス導入管45から水素ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を500Paにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を700℃にし、温度が安定した後、窒素90%希釈のアセチレンガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を3000Paにして20分間保持した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基体を大気中に取り出した。

【0129】得られた基体の表面をFE-SEMにて観察したところ、図7（d）に示すように穴72内の触媒超微粒子23部分からカーボンナノチューブ24が成長しており、カーボンナノチューブの直径は数nm～数10nmであった。

【0130】得られたカーボンナノチューブデバイスを特性評価するために基板をSTM、AFM評価装置の探針部分に取り付け、電極を配線した探針とした。STM、AFM評価の結果カーボンナノチューブtip型による良好な画像が得られた。

【0131】これは障壁に囲まれたカーボンナノチューブの方向性が良好で、且つカーボンナノチューブが電極（ここでは低抵抗Si）に十分電氣的に接合されており、且つ先端が鋭利である効果と考えられる。

【0132】実施例5

次にトンネル型カーボンナノチューブデバイスの構成例を図8の模式概要図を用いて説明する。

【0133】まず高抵抗もしくは絶縁性の基体80上に電極81、82を具備し、電極81に隣接して細孔を有する障壁22のアルミナ膜が図8（b）のとおり形成されている。

【0134】また、細孔内には触媒超微粒子23が導入され、カーボンナノチューブ24は触媒超微粒子表面から成長し、カーボンナノチューブ24は電極82上にまで到達している。また電極82上の一部には薄い絶縁層を設けておき、その上のカーボンナノチューブ24とは絶縁層87を介して接続されている。絶縁層87および障壁22上には絶縁性コート膜83が設けられている。また電極81とカーボンナノチューブ間には障壁で絶縁されており、よって電極81と電極82間は電極81-障壁

（アルミナ層）22-触媒超微粒子23-カーボンナノチューブ24-絶縁層87-電極82の順で接続されている。

【0135】上記の構成を有するデバイスを電極付けした後に液体ヘリウム中に挿入して4Kまで冷却し、電流-電圧特性を評価した。その結果電流-電圧特性には負性抵抗領域が観測された。これは本発明のデバイスが2重障壁を有しており、共鳴トンネル現象が現れた結果と考えられる。この効果を利用すれば高周波検出や発振に応用できるものと期待される。

【0136】平坦な表面に単に触媒超微粒子を高密度にシーディングし、熱分解法によりカーボンナノチューブを作製すると、1本のカーボンナノチューブは多数の触媒超微粒子をその内側、もしくは外側に接続させながら成長する確率が高くなる。

【0137】このように複数の触媒超微粒子を接続させたカーボンナノチューブの方向性はバラツキ、また太さ等の形状も均一にはならない場合が多い。このことから触媒超微粒子を各々隔離して成長させることが好ましい。

【0138】またカーボンナノチューブを電極として応用する機会が多いが、現状の技術ではカーボンナノチューブを合成した後にペースト付けや基板上にばらまいて金属を成膜する等の方法が採られている。

【0139】本発明のカーボンナノチューブデバイスは、このような合成後の電極付けを施さなくても、導電性表面とカーボンナノチューブとが導通可能に結合している構成を有している点に1つの特徴を有している。そして、このような構成を有するデバイスは導電性表面、触媒超微粒子、超微粒子を分離する障壁等の組成や形状、カーボンナノチューブの合成方法等を明細書中で述べた様に種々選択することによって作製することができる。そして本発明によれば、例えば以下の様な効果を得ることができる。

【0140】

【発明の効果】（1）電極と電氣的に接合され、且つカーボンナノチューブが互いに隔離された良好なデバイスが得られる。

（2）電子放出特性のよい電子放出デバイスが得られる。

（3）像が良好で且つ強度のあるSTMやAFM等の探針が得られる。

（4）カーボンナノチューブを利用した新規のトンネル型デバイスが得られる。

【0141】（5）特に本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスに関して、導電性表面をTi、Zr、Nb、Ta、Mo、Cu若しくはZnを含む層、特にNbを含む層で構成し、この導電性表面構成膜上にAlの陽極酸化膜、即ち細孔を備えたアルミナ膜の障壁を設けた構成は、アルミナ膜と導電性表面の密着性が良好であ

り、アルミナ膜が導電性表面との界面において剥離することがない。その為、より高品質の電子放出素子やSTM、AFM用の探針等に応用可能なカーボンナノチューブデバイスには好ましい構成となる。

【0142】(6) また基体としてp型Si等の半導体を用いた場合、p型Si表面を陽極化することでSiや酸化Siの障壁によって隔離された複数の細孔を該p型Si表面に容易に形成することができる。そしてこの細孔からカーボンナノチューブを成長させると、カーボンナノチューブは該障壁によって成長の方向が規定されるため、方向性が比較的揃ったカーボンナノチューブを有するカーボンナノチューブデバイスを低コストで形成することができる。

【0143】(7) 導電性表面とカーボンナノチューブとを触媒超微粒子を通じて電極と接続する場合、該触媒超微粒子のFe、Co及びNiから選ばれる1種類以上の金属がカーボンナノチューブの成長制御上好ましい。(8) またカーボンナノチューブと導電性表面との電気的な接続をトンネル接合としたカーボンナノチューブデバイスは、共鳴トンネルデバイス等を作製する上で好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】カーボンナノチューブの構造を示す模式概略図であり、(a)は等方的なカーボンファイバー、(b)は周囲にアモルファスカーボンの付いたカーボンナノチューブ、(c)はマルチウォール(カーボン)ナノチューブ、(d)はシングルウォール(カーボン)ナノチューブを示す。

【図2】カーボンナノチューブデバイスの構成を示す模式概略図であり、(a)は基体、導電性表面を構成する層、障壁が異なる構成例、(b)は基体、導電性表面を構成する層が同一な構成例、(c)は導電性表面を構成する層、障壁が同一な構成例、(d)は基体、導電性表面を構成する層、障壁が同一な構成例を示す。

【図3】トンネル接合型カーボンナノチューブデバイスの構成を示す模式概略図であり、(a)は基体、導電性表面を構成する層、絶縁層、障壁が異なる構成例、

(b)は絶縁層が障壁の表面に存在する構成例、(c)は絶縁層が導電性表面を構成する層の一部の表面に存在する構成例、(d)は基体、導電性表面を構成する層、障壁が同一な構成例を示す。

【図4】カーボンナノチューブの成長装置の一例を示す模式概略図。

【図5】アルミナ細孔を用いた縦型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを示す概略工程図である。

【図6】Si細孔を用いた縦型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを示す概略工程図である。

【図7】tip型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを示す概略工程図である。

【図8】(a)トンネル型カーボンナノチューブデバイスの一実施態様の概略平面図である。(b)は、図8(a)に示したトンネル型カーボンナノチューブデバイスのAA線断面図である。

【図9】本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスの更に他の実施態様の概略断面図である。

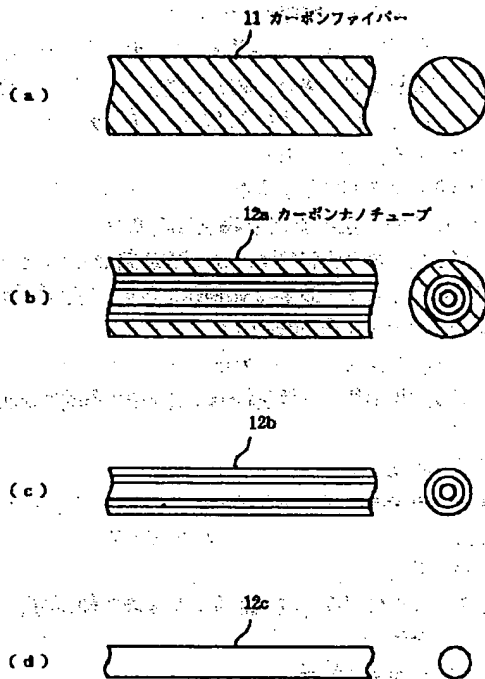
【図10】種々の材料からなる導電性表面上にAl膜を形成し、このAl膜を陽極酸化させたときの陽極酸化電流の変化を示す概略図である。

【図11】図2(a)のカーボンナノチューブデバイスの形成に用い得る障壁を備えた基体の概略断面図である。

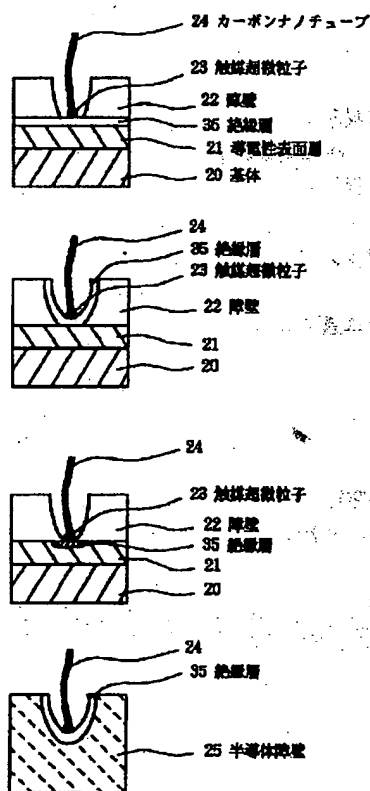
【符号の説明】

- 11 カーボンファイバー
- 12a~12c カーボンナノチューブ
- 20 基体
- 21 導電性表面を構成する層(導電性表面層)
- 22 障壁
- 23 触媒超微粒子
- 24 カーボンナノチューブ
- 25 半導体障壁
- 26 Al層
- 35 絶縁層
- 41 反応容器
- 42 基体
- 43 赤外線吸収板
- 44 原料ガスを導入する管
- 45 ガス導入管
- 46 排気ライン
- 47 赤外線ランプ
- 48 集光ミラー
- 49 赤外線透過窓
- 53 細孔
- 71 レジスト
- 72 穴
- 80 基体
- 81, 82 電極
- 83 絶縁性コート膜
- 87 絶縁層
- 91 絶縁層
- 93 バス

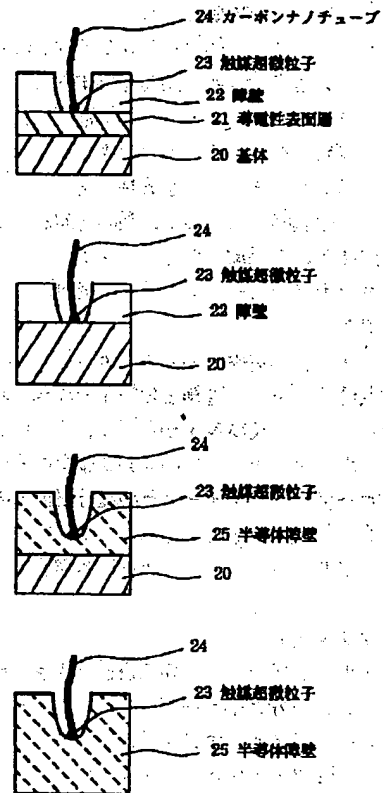
【図1】



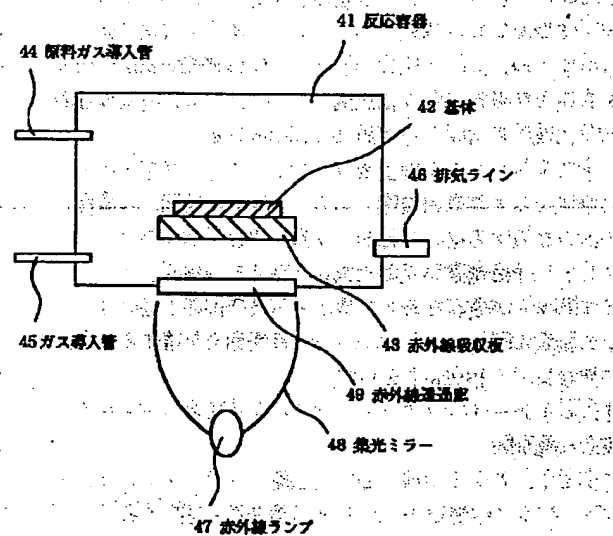
【図3】



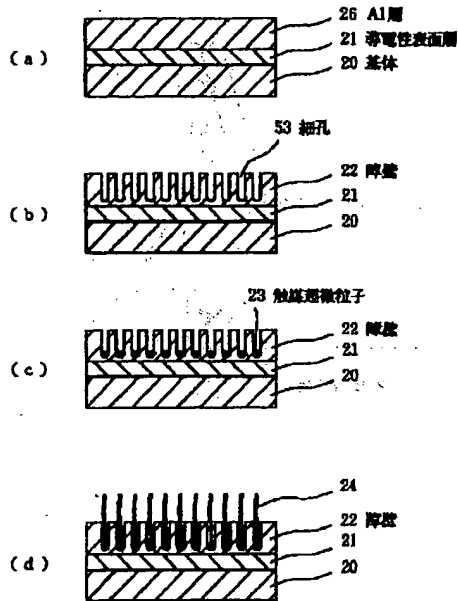
【図2】



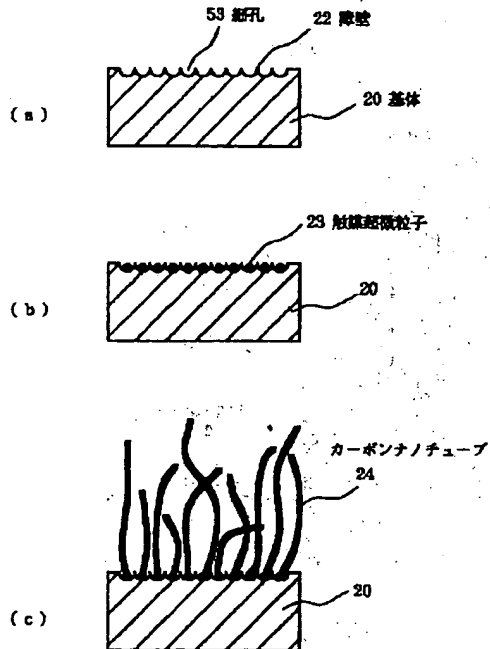
【図4】



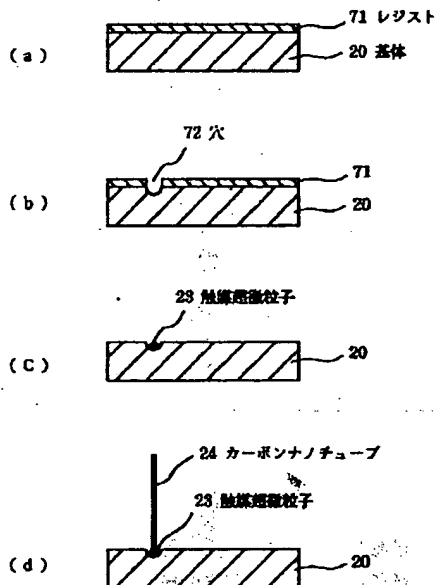
【図5】



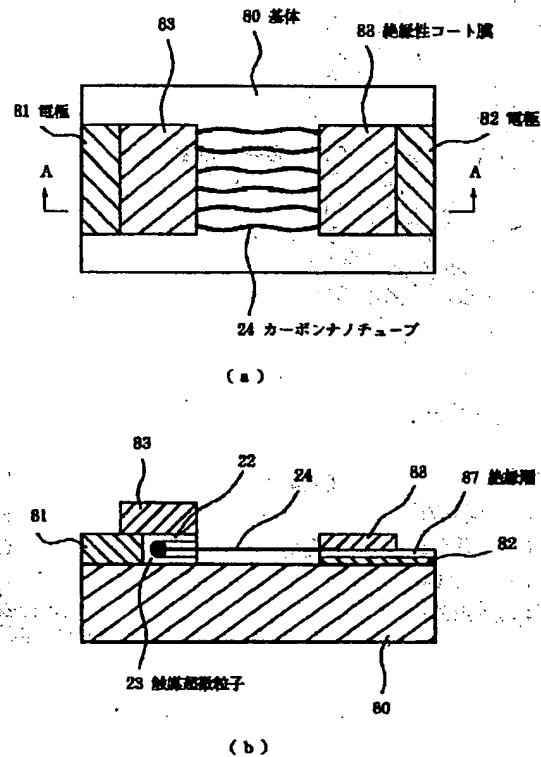
【図6】



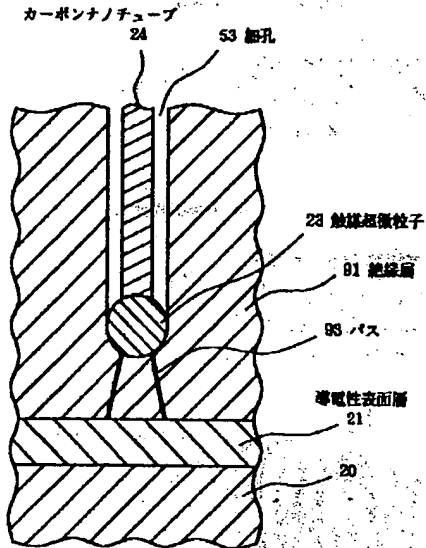
【図7】



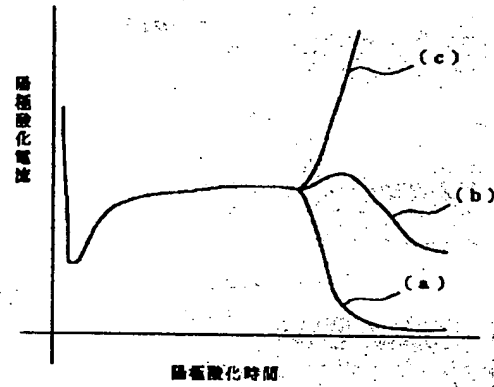
【図8】



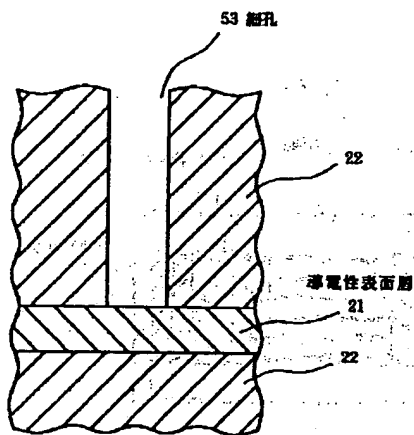
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

H01L 49/00
// C01B 31/02
H01B 1/04
H01L 29/06

1-0-1

FI

H01L 49/00
C01B 31/02
H01B 1/04
H01L 29/06

Z

101F